

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you



U. S. Serial No. : 331,957

Requester's Name: Margaret Moore

Phone No. : 308-4334

Fax No. : _____

Office Location: CP3 B-32

Art Unit/Org. : 1712

Group Director: Fisher Stone

Is this for Board of Patent Appeals? NO

Date of Request: 4/5/00

Date Needed By: 5/5/00
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2000-2396

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)**

1. P Patent Document No. 53-6376
Language Japanese
Country Code Japan
Publication Date 1/78
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. _____ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

P Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
P Call for Pick-up Date: 5.2.00 (STIC Only)
Fax Back Date: _____ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Yes (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: G.P.
Date assigned: 4/6/00
Date filled: 4/6/00
Equivalent found: YES (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 4/6/00
PTO estimated words: 5817
Number of pages: 14

In-House Translation Available: _____

In-House: _____ Contractor: _____

Translator: _____ Name: MC

Assigned: _____ Priority: E

Returned: _____ Sent: 4.11.00

Returned: 5.2.00

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—6356

| | | | | |
|------------------------|------|------------|---------|----------------------|
| ⑤Int. Cl. ² | 識別記号 | ⑥日本分類 | 庁内整理番号 | ④公開 昭和53年(1978)1月20日 |
| C 08 L 83/04 | | 25(1) D 81 | 6779—45 | |
| C 08 K 3/04 | | 25(1) A 21 | 6358—48 | 発明の数 1 |
| C 08 K 3/10 | | 25(1) A 27 | 7438—48 | 審査請求 未請求 |
| C 08 K 3/20 | | 25(1) A 26 | 7438—48 | |

(全 9 頁)

⑭難燃性シリコンゴム組成物

⑯発明者 松本安司

太田市牛沢887—35

⑰特 願 昭51—80563

⑱出 願 人 東芝シリコン株式会社

⑲出 願 昭51(1976)7月7日

東京都港区新橋3丁目3番9号

⑳発明者 村井文治郎

㉑代理人 弁理士 古谷馨

太田市飯塚町1317の2

PTO 2000-2396

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性シリコンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 一般式 $R^1_a R^2_b SiO_4 - \frac{(a+b)}{2}$

(式中 R^1 はビニル基およびアリル基から選ばれた基、 R^2 は脂肪族不飽和結合を含み、1個の炭化水素基、 a は 0, 1 および 2 から選ばれた数、 b は 0, 1 および 2 から選ばれた数、 $a + b$ は 1, 2 および 3 から選ばれた数) で表わされる単位を有し、分子中に R^1 を少なくとも 2 個有するポリオルガノシロキサン 100 重量部

(B) 一般式 $R^3_c H_d SiO_4 - \frac{(c+d)}{2}$

(式中 R^3 は脂肪族不飽和結合を含み、1個の炭化水素基、 c は 0, 1 および 2 から選ばれた数、 d は 0, 1 および 2 から選ばれた数、 $c + d$ は 1, 2 および 3 から選ばれた数) で

表わされる単位を有し、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも 3 個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、前記(A)成分中の R^1 1 個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子 0.5 ~ 4 個になるような量

(C) 微粉末シリカ 5.0 ~ 20.0 重量部

(D) 酸化セリウム 0.2 ~ 1.0 重量部

(E) 無機質酸化チタン 0.1 ~ 1.0 重量部

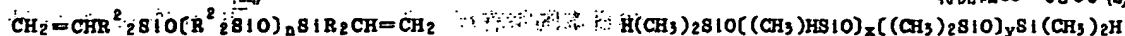
(F) カーボンブラック、第二酸化鉄、四三酸化鉄から選ばれた 1 種または 2 種以上の添加物 0.2 ~ 1.0 重量部

(G) 白金或いは白金化合物、白金として組成物中に 1 ~ 10.0 ppm

より成ることを特徴とする難燃性シリコンゴム組成物。

2. 一般式 $R^1_a R^2_b SiO_4 - \frac{(a+b)}{2}$ で表わされる単位

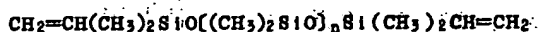
を有するポリオルガノシロキサン(A)が、一般式



(式中 R^2 は脂肪族不飽和結合を含まぬ一価の炭化水素基、 n は10~15,000の整数)で示される両末端ビニル基停止ポリオルガノシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 一般式 $\text{R}^1_2\text{R}^2_2\text{SiO}_{\frac{(a+b)}{2}}$ で表わされる単位

を有するポリオルガノシロキサン(A)が、一般式



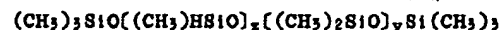
(式中 R^2 は脂肪族不飽和結合を含まぬ一価の炭化水素基、 n は10~15,000の整数)で示される両末端ビニル基停止ポリオルガノシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 一般式 $\text{R}^3_2\text{H}_d\text{SiO}_{\frac{(c+d)}{2}}$ で表わされる単位

を有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン(B)が、一般式

(式中 x は1~100、 y は0~150)で表わされ、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が0.5~1.6重量%であるポリメチルハイドロジエンシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5. 一般式 $\text{R}^3_2\text{H}_d\text{SiO}_{\frac{(c+d)}{2}}$ で表わされる単位を有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン(B)が、一般式



(式中 x は3~100、 y は0~100)で表わされ、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が0.5~1.6重量%であるポリメチルハイドロジエンシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6. 一般式 $\text{R}^3_2\text{H}_d\text{SiO}_{\frac{(c+d)}{2}}$ で表わされる単位

を有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン(B)が、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{0.5}$ 単位と SiO_2 単位とからなり、ケイ素原子に結合した水素原子の

- 3 -

含有量が0.3~1.2重量%であるポリメチルハイドロジエンシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. 粉末シリカの平均粒径が1~10 μ である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
8. 発明の詳細な説明

本発明は、難燃性シリコーンゴム組成物、とくに難燃性の経時変化や熱による変化の少ない難燃性シリコーンゴム組成物に関するものである。

従来、ビニル基をもつポリオルガノシロキサンと、ヒドロシル基をもつオルガノハイドロジエンポリシロキサンを、白金または白金化合物の存在下に反応させることにより、ゴム状弾性体を得ることは公知である。この反応は、室温ないしわずかの加熱により、液状重合体またはそれをベースとして、微粉末シリカなどと混和して得た組成物からゴム状弾性体を得る。いわゆる室温加硫型シリコーンゴムの製造に用いられるほか、熱加硫型シリコーンゴムの領域に

- 4 -

おいても利用されている。このような白金化合物を触媒とするシリコーンゴムは、残存する白金化合物が難燃化剤として有効なために、難燃性にすぐれ、その絶縁性とあいまつて、電気・電子部品、とくにテレビのフライバックトランス、高圧パックなど、難燃性を必要とする箇所の絶縁処理に広く用いられている。一方、有機過氧化物により、ポリオルガノシロキサンの側鎖のビニル基の二重結合へのラジカル付加やメチル基の水素引抜反応を利用した、通常の熱加硫型シリコーンゴムにおいても、微量の白金化合物を添加することにより、難燃性の向上が認められている。

しかし、ポリシロキサン組成物中に白金化合物が存在するだけでは有効な難燃性が得られないので、種々の改良がなされている。すなわち、ポリシロキサン、白金化合物、微粉末シリカの組み合わせに対して、さらに他の成分を添加することにより、難燃性の向上を計ろうとする発明がみられる。たとえば、上記の組み合わせに

カーボンブラックを加えたもの(特公昭47-16546号公報)、遷移金属酸化チタンを加えたもの(特公昭47-21826号公報)など、この特許には、さらにカーボンブラックを併用した例が示されている)、表面処理酸化チタンを加えたもの(特開昭49-67933号公報)、炭酸マンガンを加えたもの(特開昭48-84142号公報)、表面処理炭酸マンガンを加えたもの(特開昭49-67934号公報)、炭酸マンガ、酸化チタン、カーボンブラックを併用したもの(特開昭49-63744号公報)、酸化鉄を加えたもの(特開昭50-97644号公報)、コバルト有機酸塩を加えたもの(特公昭49-9620号公報)などが挙げられる。

これらは、たとえば有機過酸化物加硫のように、200℃またはそれ以上に数時間加熱した後加硫を行う場合には、極めて顕著な難燃効果があり、その経時変化、とくに50～150℃に長期間加熱した場合の難燃性の低下はほんの

- 7 -

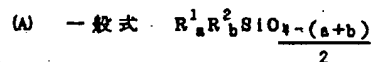
材料は、長い使用期間中、難燃性を保持することが、安全上強く求められている。とくにフライバックトランスや高圧パックは、作動中の温度が60～90℃となるので、長時間加熱された状態での難燃性の低下は致命的になる。しかも、これらの部品への室温加硫型シリコンゴムの応用は、注型または含浸により、多くは100～150℃の加熱によつて硬化せしめる作業工程を経るのみで、前述の熱加硫型シリコンゴムにおける、200℃またはそれ以上で数時間の加熱加硫を行うことは、製造設備および作業能率の点から好ましくない。従つて、このような加熱処理なしで、長時間50～150℃の温度で使用された場合の難燃性の低下のない、難燃性室温加硫型シリコンゴム組成物の出現が強く望まれていた。

本発明者は、この問題に対処すべく検討を重ねた結果、加熱された状態での難燃性の経時変化の少ないシリコンゴムを得るに至つた。

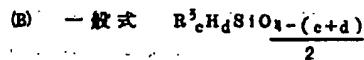
すなわち、本発明は、

僅かであるが、本発明の意図する、室温ないし150℃でビニル基とヒドロシリル基の反応を行わせてゴム状弾性体を得る方法、とくに作業上200℃以上に加熱できない場合には、すぐれた難燃性を保持することができない。すなわち、前述のポリシロキサン、微粉末シリカ、白金化合物の基本的組み合わせおよびそれらを改良した前記成分の添加のいずれにおいても、200℃またはそれ以上の加熱を経ずに、50～150℃において長時間の加熱を行つた場合、難燃性の経時変化が大きく、初期の難燃性が優れていても、次第に難燃性を失うという問題がある。たとえば、ポリシロキサン、微粉末シリカ、塩化白金酸系錯体、遷移金属酸化チタン、カーボンブラックから成る組成物より100～150℃の加熱で硬化を行つて得られた室温加硫型シリコンゴムは、初期の難燃性がすぐれているにもかかわらず、150℃で2時間加熱すると、難燃性が著しく低下することが見出された。テレビなどの家庭用電子機器の部品に用いる

- 8 -



(式中R¹はビニル基およびアリル基から選ばれた基、R²は脂肪族不飽和結合を含みぬ1価の炭化水素基、aは0、1および2から選ばれた数、bは0、1および2から選ばれた数、a+bは1、2および3から選ばれた数)で表わされる単位を有し、分子中にR¹を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン100重量部



(式中R³は脂肪族不飽和^{結合}を含みぬ1価の炭化水素基、eは0、1および2から選ばれた数、dは0、1および2から選ばれた数、e+dは1、2および3から選ばれた数)で表わされる単位を有し、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも5個有するポリオルガノヘイドロジェンシロキサン、前記(A)成分中のR¹1個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子0.5～4個になるような量

- (C) 微粉末シリカ 50~200重量部
 (D) 酸化セリウム 0.2~10重量部
 (E) 無機質酸化チタン 0.1~10重量部
 (F) カーボンブラック、第二酸化鉄、四三酸化鉄から選ばれた1種または2種以上の添加物 0.2~10重量部
 (G) 白金或いは白金化合物、白金として組成物中に 1~100 ppm
 より成ることを特徴とする難燃性シリコンゴム組成物に関する。

本発明で用いられる(A)の一般式 $R^1_x R^2_y SiO_{\frac{a+b}{2}}$

単位を有するポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合せるビニル基またはアリル基をもつもので、直鎖状でも分枝状でもよいが、とくに、要求される機械的強さをもつために必要な高分子量のポリオルガノシロキサンを効率よく得るには、直鎖状が有利である。ケイ素原子の数は10~15,000の間、とくに50~10,000の間がよい。この範囲よりケイ素原子の数が少

- 11 -

合成の容易さからビニル基の優りが有利である。残余の1価の炭化水素基 R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびフェニル基が例示され、同一でも相互に異つていてもよいが、その化学的安定性や、硬化後の機械的性質と硬化前の組成物の流動性とのかね合いから、メチル基であることが好ましい。また、耐熱性や耐寒性の要求される用途には、一部をフェニル基で置換してもよい。このようなポリオルガノシロキサンは、たとえば1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンと低分子量のポリシロキサンの平衡化反応、またはメチルビニルジクロロシランやジメチルビニルジクロロシランのようなビニル基含有シランとトリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、正ケイ酸エチルなどとの共加水分解などにより、容易に製造することができる。

本発明で用いられる(B)の一般式 $R^3_x H_4 SiO_{\frac{c+d}{2}}$

単位を有するポリオルガノハイドロジェンシロ

ないと、硬化したゴムの充分な機械的強さ、とくに伸びが得られず、ケイ素原子が多いと作業性が悪く、とくに微粉末シリカの混合作業がやりにくい。このポリオルガノシロキサンの用法としては、比較的ケイ素原子の数の少ない領域の液状のものを用い、微粉末シリカなどを加えて流動性ペースト状にしたものを用いる、いわゆる室温加硫型ないし低温加熱加硫型のもと、比較的ケイ素原子の数の多い生ゴム状のものを用いる熱加硫型のもとがある前者の場合、とくに組成物の粘度を25℃において20,000 cSt以下にすることが、作業性の上から好ましいが、そのためには、ケイ素原子の数は50~600の間が好ましい。ケイ素原子について R^1 の数は、1分子中に少なくとも2個が必要であり、これ以下では硬化しない。 R^1 はどのケイ素原子と結合していてもよいが、必要な伸びと引張り強さを得るためには、うち少なくとも2個は直鎖状ポリオルガノシロキサンの両末端のケイ素原子と結合していることが望ましい。 R^1 は、その

- 12 -

キサンは、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよい。ケイ素原子に結合せる水素原子の数は少なくとも3個が必要で、これ以下では硬化しないか、硬化がきわめて遅い。1価の炭化水素基 R^3 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびフェニル基が例示され、同一でも相互に異つていてもよいが、その化学的安定性や合成の容易さから、メチル基であることが好ましい。水素原子が結合しているケイ素原子の位置は、ポリシロキサンの末端でも非末端でもよい。しかし、硬化後の機械的性質、とくに良好な伸びと引張り強さを得るためには、一般式 $H(CH_3)_2 SiO((CH_3)HSiO)_x((CH_3)_2 SiO)_y Si(CH_3)_2 H$ (ただし x は1~100、 y は0~150)で表わされる直鎖状ポリシロキサンの両末端と中間の一部または全部のケイ素原子に水素原子が結合し、その含有量が0.5~1.6重量%の範囲であるもの、一般式

$(CH_3)_3 SiO((CH_3)HSiO)_x((CH_3)_2 SiO)_y Si(CH_3)_3$ (ただし x は5~100、 y は0~150)で

表わされる、直鎖状ポリシロキサンの中間の一部または全部のケイ素原子に水素原子が結合し、その含有量が0.5～1.6重量部の範囲であるもの、または、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{0.5}$ 単位と SiO_2 単位からなる分岐状ポリシロキサンの末端であつて、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が0.3～1.2重量部の範囲であるものが望ましい。このメチルハイドロジエンポリシロキサンは架橋剤として働くので、1分子中に少なくとも3個のケイ素原子に結合した水素原子が必要であるが、それ以外には、とくに制約されるものではない。たゞし、その合成のしやすさ、作業性、架橋の有効性からみて、 x または z は100以下、好ましくは40以下のものが満足する結果を与える。また y があまり大きいと粘度が上昇して取扱が不便になるので、 y は150以下、好ましくは40以下のものが満足する結果を与える。ケイ素原子に結合した水素原子の量は、その分子構造上の制約から上限が規定され、また、適当な粘度範囲を保ちながら必要な架橋密度を保

- 15 -

だし、熱硬化型の場合には、組成物の見掛け粘度に制約がないので、補強性シリカを用いることも可能である。また、硬化後の組成物の表面に平滑さを与え、かつ、室温加硫型の場合に硬化前の組成物よりシリカの沈降を防ぐためには、シリカの粒径は5 μ 以下、さらに好ましくは10 μ 以下のものがよい。(C)の配合量は、(A)100重量部に対して50～200重量部、好ましくは100～200重量部の範囲が適当である。これ以下では離脱性が著しく低下し、これ以上では硬化後のシリコンゴムに必要な伸びが得られず、かつ、室温加硫型の場合、組成物の流動性が極端に低下するためである。

本発明で用いられる(D)の酸化セリウムは、(E)成分である錐酸質酸化チタンとともに、シリコンゴムの離脱性の経時変化、とくに加熱時における離脱性の経時変化を少なくするための、本発明の必須成分であり、これ単独をポリシロキサン、微粉末シリカ、白金化合物からなる組成物に添加しても、満足すべき初期離脱性が得

- 17 -

持するため、直鎖状ポリシロキサンの場合0.5以上、分岐状ポリシロキサンの場合0.3以上であることが好ましい。

このポリオルガノハイドロジエンシロキサン量は、(A)のポリオルガノシロキサン中の R^1 1個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子が0.5～4個、好ましくは1.5～4個になるような範囲で選ばれる。両者の割合がこの範囲より外れると、硬化速度が遅く、また、充分な硬度が得られない。

本発明で用いられる(C)の微粉末シリカは、鍾鐘質シリカ、沈降シリカなどの補強性シリカ、およびそれらをメチルクロロシラン類、ポリメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザンなどによつて表面処理したもの、粉砕シリカ、融溶シリカのような比較的粒径の大きい非補強性シリカから選ばれるが、前述の室温加硫型の場合には、硬化前の組成物の見掛け粘度を20,000cSt以下に抑える必要から、平均粒径1 μ 以上の非補強性シリカを用いることが好ましい。た

- 16 -

られないが、本発明のような組み合わせで用いることにより、すぐれた離脱性を得ることができ、粒径は硬化後の表面平滑性、硬化前の沈降防止のうえで、50 μ 以下であることが望ましい。(D)の配合量は(A)100重量部に対して0.2～10重量部、好ましくは0.3～5重量部の範囲である。それは、0.2重量部以下では効果がなく、10重量部以上添加しても、とくにそれ以上の効果が期待できないからである。

本発明で用いられる(E)の錐酸質酸化チタンは、平均粒径0.2 μ 以下のものが市販されており、その配合量は、(A)100重量部に対して0.1～10重量部の範囲である。それは、0.1重量部以下では効果がなく、10重量部以上使用しても、それ以上の増量に伴う効果がないばかりか、とくに室温加硫型の場合には、組成物の見掛け粘度が上昇して作業性を害うからである。

本発明で用いられる(F)成分は、カーボンブラック、腐二酸化鉄、四三酸化鉄から選られ、その1種または2種以上が用いられる。

- 18 -

例の配合量は(A)100重量部に対して0.2~10重量部の範囲が良い。これは、0.2重量部以下では初期の十分な難燃性が得られず、また10重量部以上使用しても、逆に難燃性の低下が起こるからである。

本発明で用いられる(B)は、(A)成分であるポリオルガノシロキサン中のビニル基またはアリル基と、(B)成分であるポリオルガノハイドロジエンシロキサン中のヒドロシリル基との付加反応の触媒であるとともに、硬化後のシリコンゴムの難燃化に重要な役割を果たしている。白金の単体、これを保持担体に吸着させたもの、 H_2PtCl_6 、 $NaHPtCl_6$ 、 $KHPtCl_6$ 、 Na_2PtCl_6 、 K_2PtCl_6 、 $PtCl_4$ 、 $PtCl_2$ 、 H_2PtCl_4 、およびこれらの結晶水付加物が用いられ、また、これらの化合物をアルコール類やエーテル類に溶かした溶液、これらの化合物とアルコール性水酸基またはオレフィン性不飽和基を含む化合物から得られた錯体が用いられる。(C)の使用量は、組成物中に白金として1~100ppm、好ましくは2~

40ppm、さらに好ましくは10~40ppmの範囲で用いられる。この範囲以下では実用上十分な難燃性が得られず、また、40ppmを超えても難燃性はさほど大きく向上せず、100ppmを超えると、逆に難燃性の低下が認められる。

本発明の組成物には、必要に応じて、ゴム用充填剤として知られている無機微粉末、たとえば酸化亜鉛、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどを添加してもよい。

本発明の組成物は、(A)~(C)の全成分、とくに(A)、(B)および(C)を混合した状態では、(C)成分による(A)成分と(B)成分の反応が進行して硬化が始まる。そこで、有効な硬化抑制剤、たとえばアクリロニトリル、トリアリルイソシアヌレート、アセチレンアルコール類などを添加するか、それとも、全体を2グループ、すなわち主剤と硬化剤に分けて保存しておき、使用時に全成分を均一に混合することが推奨される。2グループに分ける組み合わせとしては、(A)、(B)および(C)を同一グループ内に共存させないこと以外にと

- 19 -

くに限定はないが、たとえば(A)~(C)と(C)に分ける方法、(A)および(C)~(C)を主剤とし、(A)と(B)の混合物を硬化剤とする方法、(C)~(C)の全成分またはその一部成分を主剤と硬化剤に分配するその変形などが例示される。

本発明のシリコンゴム組成物は、従来の白金化合物添加系の難燃性シリコンゴム組成物の融点とされていた、200℃またはそれ以上の加熱を経ないで50~150℃の長期間加熱を行つた場合の難燃性の低下がないので、長期間の加熱使用に耐える、安全な難燃性絶縁材料を提供する。そのことにより、本発明のシリコンゴム組成物は、テレビのフライバックトランス、高圧パックの絶縁をはじめ、家庭用電子機器、航空、車輛用電子機器など、長期間の加熱使用に耐える難燃材料として用いられる。

以下に本発明の実施例を、比較例とともに示す。以下の実施例において、部はすべて重量部を示す。

なお、これらの実施例における難燃性の測定

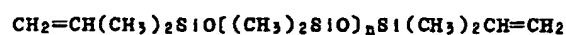
- 20 -

は、下記のようにして行つた。(A)~(C)成分を混合して得た組成物を、100℃、1時間加熱して硬化せしめ、長さ12.7cm、幅1.27cm、厚さ1mmの試験片を作成した。これを垂直に固定し、この試験片の下部を、メタンガスを主成分とするガスバーナーの約2cmの青炎のほぼ中心に約10秒間置き、その後ガスバーナーを遠ざけて、完全に消炎するまでの時間(秒)を測つた。この操作を5つの試料についておのおの2回繰り返し、10回の測定値の平均値を求めた。これを初期難燃性とし、表中では耐燃性Aとして示す。また、上記の100℃、1時間加熱によつて硬化したものをさらに150℃で24時間加熱して得た、上記と同様寸法の試料の、同様の方法で完全に消炎するまでの時間(秒)を測つて、上記と同様に10回の平均値を求めた。これを熱エージング後の難燃性とし、表中では耐燃性Bとして示す。

実施例1

次式で示される、両末端にビニル基を有する、

25℃における粘度500 cStのポリメチルビニルシロキサン(成分A₁)、



ジメチルクロシランと正ケイ酸エチルをモル比2:1で共加水分解することによつて得られた、25℃における粘度38 cStのポリメチルハイドロジェンシロキサン(成分B₁)、平均粒径5μの粉砕石英(成分C₁)、酸化セリウム(成分D₁)、平均粒径30μの煙燻質酸化チタン(成分E₁)、サーマルカーボンブラック(成分F₁)、塩化白金酸とオクテアルアルコールを加熱して調製した錯体(成分G₁)を、第1表に示す割合で配合して組成物11~14および比較組成物15~19を調製した。ただし、これらの配合は、まず成分A₁の全量の75重量部に成分C₁~G₁を混合したものと、成分A₁の残余と成分B₁を混合したものを予め調製しておき、両者を混合攪拌して組成物とした。

これらの組成物の初期離燃性および熱エージング後の離燃性を、前述の方法によつて測定し

た。測定結果を第1表に示す。

第 1 表

| 組成物名 | 11 | 12 | 13 | 14 | 比較例 | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|----------|----------|-----------|----------|-----|
| | | | | | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| 成分A ₁ , 部 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 成分B ₁ , 部 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 成分C ₁ , 部 | 80 | 100 | 150 | 200 | 80 | 100 | 150 | 200 | 100 |
| 成分D ₁ , 部 | 1.0 | 0.5 | 0.3 | 0.5 | — | — | — | — | 1.0 |
| 成分E ₁ , 部 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | — | 0.5 | — | — | 0.5 |
| 成分F ₁ , 部 | 0.5 | 0.4 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 2.0 | — |
| 成分G ₁ , ppm | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 10 |
| 耐燃性A, sec | 3 | 2 | 1 | 0 | 10 | 8 | 5 | 2 | 6 |
| 成分B, 部 | 8 | 6 | 5 | 4 | *2 全焼 | *2 全焼 | *2 120 | *2 80 | 15 |

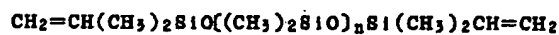
(注)*1: 全組成物中の白金の含有率で示す。

*2: 初回の測定結果を示す。初回の消失量が大きいので、以降の測定を打切つた。

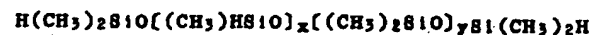
- 23 -

実施例 2.

次式で示される、両末端にビニル基を有する、25℃における粘度3,000 cStのポリメチルビニルシロキサン(成分A₂)、



次式で示される、25℃における粘度50 cSt、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量1.0重量部のポリメチルハイドロジェンシロキサン(成分B₂)、



四三酸化鉄(成分F₂)、白金として1重量部を含有する塩化白金酸イソプロピルアルコール溶液(成分G₂)および、実施例1に示された成分C₁、D₁、E₁、F₁より、実施例1と同様にして、第1表の配合比で組成物21~22および比較組成物23~27を調製し、実施例1と同様にして離燃性の測定を行つた。その結果を第2表に示す。

- 24 -

第 2 表

| 組成物名 | 21 | 22 | 比較例 | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----------|-----|
| | | | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| 成分A ₂ , 部 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 成分B ₂ , 部 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 成分C ₁ , 部 | 100 | 180 | 150 | 150 | 150 | 150 | 180 |
| 成分D ₁ , 部 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — | — | — | — |
| 成分E ₁ , 部 | 0.5 | 0.5 | — | 0.5 | — | — | 0.5 |
| 成分F ₁ , 部 | 1.5 | — | — | — | 1.5 | — | — |
| 成分F ₂ , 部 | — | 3.0 | — | — | — | — | 3.0 |
| 成分G ₂ , ppm | 8 | 8 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 耐燃性A, sec | 2 | 4 | 7 | 7 | 8 | 10 | 4 |
| 成分B, 部 | 7 | 7 | 12 | 15 | 20 | *2 全焼 | 12 |

(注)*1, *2: 実施例1の注に同じ

実施例 3.

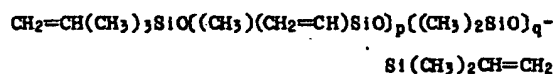
トリメチルクロシラン、メチルビニルジクロシラン、正ケイ酸メチルをモル比5:1:9になるような割合で共加水分解して得た分岐状のポリメチルビニルシロキサン(成分A₃)、次式で示される、両末端および非末端のケイ素原

- 25 -

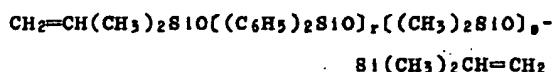
- 347 -

- 26 -

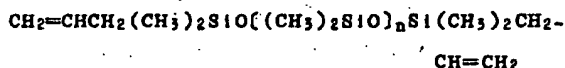
子にビニル基が結合して、全有機基中のビニル基の量が4モル多であり、25℃における粘度が800 cStであるポリメチルビニルシロキサン(成分A₄)、



次式で示される、両末端にビニル基をもち、全有機基中のフェニル基の量が5モル多であり、25℃における粘度が1,500 cStであるポリメチルフェニルビニルシロキサン(成分A₅)、



次式で示される、両末端にアリル基をもち、25℃における粘度が2,000 cStであるポリメチルアリルシロキサン(成分A₆)、



次式で示される、25℃における粘度40 cStのポリメチルハイドロジェンシロキサン(成分B₃)、

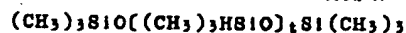
- 27 -

| 第 3 表 | |
|-------------|-------------------------|
| 組成物名 | 31 32 33 34 35 36 |
| 成分A1, 部 | 80 80 - - - 100 |
| " A3, " | 20 20 - - - - |
| " A4, " | - - 100 - - - |
| " A5, " | - - - 100 - - |
| " A6, " | - - - - 100 - |
| " B1, " | 3.5 - - 2 2 - |
| " B2, " | - 4 5 - - 1 |
| " B3, " | - - - - - 2 |
| " C1, " | 150 150 150 120 200 100 |
| " D1, " | 1.0 0.5 0.5 0.5 0.5 1.0 |
| " E1, " | 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 |
| " F1, " | 0.5 - 1.0 - 1.0 - |
| " F2, " | - 2.0 - - - 3.5 |
| " F3, " | - 1.0 - 3.0 - 1.5 |
| " GF, ppm*1 | 12 12 10 10 10 12 |
| 耐燃性A, sec | 2 3 0 4 3 5 |
| " B, " | 6 8 5 7 8 7 |

(注)*F₁は実施例1の注に同じ。

- 29 -

特開昭53-6356(8)

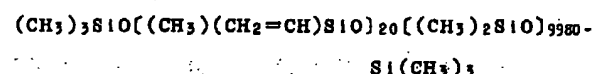


第二酸化鉄(成分F₃)および、実施例1、実施例2に示された成分A₁, B₁, B₂, C₁, D₁, E₁, F₁, F₂, G₁を第3表のように組み合わせ、実施例1と同様にして組成物31~36を調整し、実施例1と同様にして耐燃性の測定を行った。その結果を第3表に示す。

- 28 -

実施例4

次式で示されるポリメチルビニルシロキサン(成分A₇)



平均粒径1.0μの粉砕石英(成分C₂)、表面をトリメチルクロロシランで処理した比表面積200 m²/gの珪酸質シリカ(成分C₃)および実施例1、実施例3に示された成分D₁, E₁, F₁, F₃, G₁をゴム用二本ロールで混練して、第4表に示される本体を調製した。これをゴム用二本ロールで練りながら、架橋剤として第4表に示された量の実施例2、実施例3に示された成分B₂またはB₃を徐々に添加することにより、組成物41~42を得た。また、予め第4表に示された量の成分C₃の一部と成分B₃を混練してペースト状にしたものを練りこんで、組成物43を得た。これらの組成物をそれぞれプレスにかけて、150℃で10分間加熱してゴムシートを得、これより耐燃性測定用の試験片を作

- 348 -

- 30 -

成して、経燃性の測定を行つた。結果を第4表に示す。

特開昭53-6356 (9)

第 4 表

| 組成物 No | | 41 | 42 | 43 |
|-------------|-------------------------|-----|-----|-----|
| 本 体 | 成分 A1, 部 | 100 | 100 | 100 |
| | " C2, " | 30 | 50 | 100 |
| | " C3, " | 30 | 50 | 40 |
| | " D1, " | 1.0 | 1.0 | 0.5 |
| | " E1, " | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | " F1, " | 0.5 | 0.5 | - |
| | " F3, " | - | - | 2.0 |
| | " G1, ppm ^{*1} | 10 | 10 | 10 |
| 架 橋 剤 | 成分 C3, 部 | - | - | 0.2 |
| | " B2, " | 1.0 | - | - |
| | " B3, " | - | 0.5 | 0.5 |
| 耐燃性 A, sec | | 4 | 5 | 1 |
| " B, " | | 7 | 5 | 5 |

(注) *1: 実施例1の注に同じ

特許出願人 東芝シリコン株式会社

代理人 古 谷 馨

- 31 -